

УДК:621.039.546

**СТРУКТУРНО – ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ  
ХРОМА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ НА ВОЗДУХЕ**А.В. Пирожков, С.Е. Ручкин

Научный руководитель: доцент, к.т.н. М.С. Сыртанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [alpir11260@gmail.com](mailto:alpir11260@gmail.com)**STRUCTURAL AND PHASE CHANGES IN MULTILAYER CHROMIUM – BASED COATINGS  
DURING HIGH – TEMPERATURE OXIDATION IN AIR**A.V. Pirozhkov, S.E. Ruchkin

Scientific supervisor: Ass. Prof., Ph.D M.S. Syrtanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

Email: [alpir11260@gmail.com](mailto:alpir11260@gmail.com)

**Abstract.** The effect of multi-layer and single-layer coatings on the protective properties during high-temperature oxidation at a temperature of 1100 °C was investigated. In multilayer coatings, the presence of unoxidized chromium is observed, in contrast to single coat coatings. The amount of zirconium oxide formed in multilayer samples is lower than in singlelayer ones.

**Введение.** На сегодняшний день безопасности в области атомной энергетики уделяется повышенное внимание. Одним из направлений исследований является разработка покрытий для защиты циркониевых оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), стойких к высокотемпературному окислению (выше 800°C) и давлению водяного пара при аварийных ситуациях типа LOCA (с потерей теплоносителя) [1].

Одним из возможных решений данной проблемы является нанесение хромовых покрытий на циркониевые оболочки. Выбор хрома обусловлен рядом преимуществ, по сравнению с другими материалами покрытий, а именно: малое сечение захвата тепловых нейтронов, высокая коррозионная и радиационная стойкость, высокая износостойкость и адгезионная прочность, низкая водопроницаемость. Особые требования предъявляются к стойкости материалов к высокотемпературному окислению и растрескиванию под действием механических воздействий и микронапряжений, создаваемых в покрытии за счёт разницы коэффициентов температурного расширения материала покрытия и циркониевого сплава.

**Материалы и методы исследования.** Для исследования были приготовлены плоские образцы циркониевого сплава марки Э110, размеры которых составлял  $15 \times 15 \times 2$  мм<sup>3</sup>. Образцы подвергались шлифовке для удаления поверхностных загрязнений с последующей полировкой. Нанесение покрытий осуществлялось с помощью ионно-плазменной установки, оснащенной системой мультикатодного магнетронного распыления с планетарным держателем подложек. Параметры многослойных покрытий представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры многослойных покрытий

| Название образца | Количество слоев | Толщина слоя, нм |
|------------------|------------------|------------------|
| CrN/Cr-50        | 40               | 50               |
| CrN/Cr-250       | 8                | 250              |
| CrN/Cr-500       | 4                | 500              |

Окисление образцов проводилось в атмосферной печи. Скорость нагрева составляла  $\sim 20 - 25^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Образцы подвергали изотермическому окислению при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 10 - 40 мин. Фазовый состав образцов исследовался методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000S с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения при 40 кВ и 30 мА.

**Результаты и их обсуждение.** После высокотемпературного окисления была проведена оценка коррозионного привеса, представленная на рисунке 1.

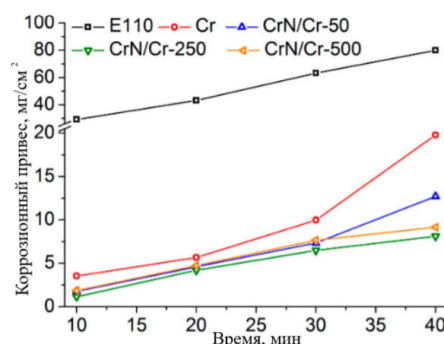


Рис. 1. Коррозионный привес в зависимости от времени окисления

Образец без покрытия демонстрирует наибольший привес не зависимо от времени окисления, который составляет  $\sim 24 \text{ мг}/\text{см}^2$  при 10 мин окисления и возрастает до  $\sim 80 \text{ мг}/\text{см}^2$  при 40 мин. Образцы с нанесенными покрытиями демонстрируют значительно меньший привес на всем временном отрезке. Однако образец с однослойным покрытием хрома демонстрирует резкий прирост массы после 30 мин окисления. Многослойные покрытия демонстрируют линейную зависимость коррозионного привеса от времени. Исключением является образец CrN/Cr-50, который демонстрирует динамику схожую с динамикой образца с однослойным покрытием. На основании полученных зависимостей, был выбран образец, который продемонстрировал наименьший коррозионный привес на всем временном диапазоне (CrN/Cr-250). Изменения фазового состава для однослойного покрытия и многослойного покрытия CrN/Cr-250 представлены на рисунках 2 и 3 соответственно.

Изменение фазового состава однослойного образца свидетельствует о том, что за 40 минут окисления исходящая пленка из хрома перешла в оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и небольшое количество  $\text{Cr}_2\text{N}$  и CrN. В многослойных покрытиях, при том же времени окисления, все еще оставалась фаза неокисленного Cr, которая составляла 52,7 масс. %.

Качественный анализ фазового состава не выявил ярко выраженных различий между многослойным и однослойным образцами и представлены фазы:  $\text{Zr}_3\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ , CrN, а также  $\text{ZrO}_2$  в моноклинной и тетрагональной модификациях. Однако, содержание  $\text{ZrO}_2$  моноклинной и тетрагональной модификаций меньше для многослойного образца (11,8 масс. % и 0,8 масс. % соответственно), чем для однослойного образца (26,4 масс. % и 2,7 масс. %).

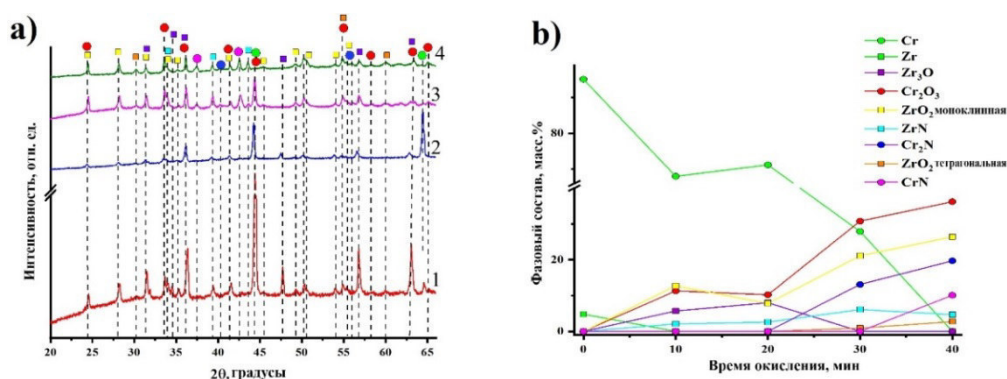


Рис.2. Дифрактограммы (а) и изменение фазового состава (б) для образца с однослойным покрытием Cr 1 – 10 мин, 2 – 20 мин, 3 – 30 мин, 4 – 40 мин

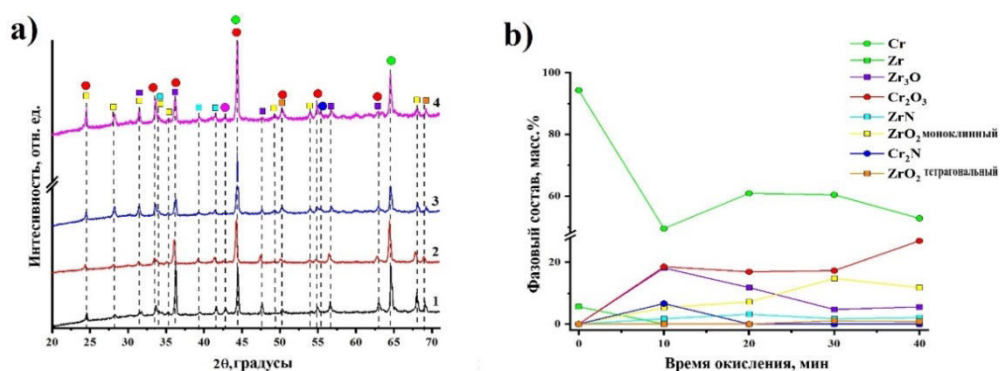


Рис.3. Дифрактограммы (а) и изменение фазового состава (б) для образца CrN/Cr -250  
1 – 10 мин, 2 – 20 мин, 3 – 30 мин, 4 – 40 мин

**Выводы.** Исследование различных покрытий в условиях атмосферного окисления при температуре 1100°C продемонстрировало, что использование покрытий обеспечивает лучшую защиту циркониевого сплава. Качественный анализ фазового состава не выявил существенных различий между образцами. Однако, при использовании однослойных покрытий хром полностью переходит в фазы оксидов и нитридов при 40 минутах окисления, в отличие от многослойных покрытий CrN/Cr -250, которые при том же времени окисления сохраняют неокисленный хром (52,7 масс.%). Более того, количество образовавшегося оксида циркония в многослойных покрытиях существенно меньше, чем в однослойных.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации «Росатом» в рамках научного проекта 20-21-00037.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheng T., Keiser J.R., Brady M.P., Terrani K.A., Pint B.A. Oxidation of fuel cladding candidate materials in steam environments at high temperature and pressure // Journal of Nuclear Materials. – 2012. – V. 427, No. 1-3. – P. 396-400.